



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 365 027
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89119513.3

(51) Int. Cl. 5: C03C 17/23, C23D 5/08

(22) Anmeldetag: 20.10.89

(33) Priorität: 21.10.88 DE 3835968

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.90 Patentblatt 90/17

(44) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB GR IT NL SE

(71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
D-8000 München 19(DE)

(72) Erfinder: Schmidt, Helmut
Am Schlossand 9
D-8705 Zellingen(DE)
Erfinder: Haas, Karlheinz Dr.
Hofgut Petersau
D-6710 Frankenthal 5(DE)
Erfinder: Hörth, Franz-Josef
Rodachweg 7
D-8701 Schweinfurt(DE)

(74) Vertreter: Barz, Peter, Dr. et al
Patentanwälte Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr.
P. Weinhold, Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S.
Schubert, Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8
D-8000 München 40(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Materialien mit einem strukturierten Überzug.

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Materialien mit einem strukturierten in Glas bzw. Keramik umwandelbaren Überzug beschrieben, bei dem man

(a) auf ein Substrat einen Lack aufbringt, der erhalten wurde durch hydrolytische Polykondensation von Verbindungen von Glas bzw. Keramik aufbauenden Elementen, wobei sich unter diesen Verbindungen 25 bis 100 Molprozent (auf Basis monomerer Verbindungen) mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel (I)



in welcher R' für eine hydrolysestabile, thermisch und/oder durch Strahlung polymerisierbare Gruppe steht und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, OH-Gruppen und/oder hydrolyseempfindliche Gruppen darstellen,

oder entsprechende Mengen einer bereits vorkondensierten Verbindung der allgemeinen Formel (I) befinden;

(b) Teile des aufgetragenen Lacks, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung, thermisch und/oder durch Strahlung härtet, indem man nur vorbestimmte Bereiche des Lacks der thermischen und/oder Strahlungsenergie aussetzt; und

(c) die nicht-gehärteten Teile des Lacks in geeigneter Weise entfernt.

Ebenfalls beschrieben wird ein Lack zur Verwendung in dem obigen Verfahren.

EP 0 365 027 A2

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MATERIALIEN MIT EINEM STRUKTURIERTEN ÜBERZUG

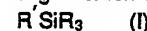
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Materialien mit einem strukturierten Überzug, insbesondere einem strukturierten Überzug, der durch geeignete, insbesondere thermische und oxidative Behandlung, in Glas bzw. Keramik umwandelbar ist. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung einen Lack zur Verwendung in einem derartigen Verfahren sowie durch dieses Verfahren hergestellte, mit einem strukturierten Überzug versehene Materialien.

Eine Möglichkeit, strukturierte Überzüge aus glasartigem oder keramischem Material auf einem Substrat zu bilden, besteht theoretisch darin, Glas- oder keramische Pulver mit einem geeigneten, thermisch oder durch Strahlung härtbaren organischen Bindemittel zu vermischen, diese Mischung auf ein Substrat aufzutragen, den resultierenden Überzug bildweise zu belichten oder punktförmig zu erwärmen und die nicht-belichteten bzw. erwärmten Bereiche, in denen keine Härtung stattgefunden hat, danach in irgendeiner Weise, z.B. durch Auflösen in einem geeigneten Lösungsmittel, zu entfernen. Daraufhin könnte dann das gehärtete Bindemittel thermisch und/oder oxidativ unter Zurücklassung der Keramik oder des Glases in Form eines strukturierten Überzugs zerstört werden. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Mischung aus keramischem bzw. Glaspulver und Bindemittel eine Dispersion und damit in der Regel undurchsichtig (trüb) ist, was zur Folge hat, daß es schwierig ist, bei der Härtung durch Lichteinstrahlung die ganze Schichtdicke zu erfassen. Außerdem tritt Lichtstreuung an den Grenzflächen auf, wodurch keine scharfen Kanten erzeugt werden können.

Der vorliegenden Erfindung liegt unter anderem die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die obigen Nachteile nicht zeigt, insbesondere indem es die stoffliche Inhomogenität des zu härtenden Überzugsslackes so weit wie möglich vermeidet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von Materialien mit einem strukturierten, in Glas bzw. Keramik umwandelbaren Überzug gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

(a) auf ein Substrat einen Lack aufbringt, der erhalten wurde durch hydrolytische Polykondensation von Verbindungen von Glas bzw. Keramik aufbauenden Elementen, wobei sich unter diesen Verbindungen 25 bis 100 Molprozent (auf Basis monomerer Verbindungen) mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel (I)



in welcher R' für eine hydrolysestabile, thermisch und/oder durch Strahlung polymerisierbare Gruppe steht und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, OH-Gruppen und/oder hydrolyseempfindliche Gruppen darstellen,

oder entsprechende Mengen einer bereits vorkondensierten Verbindung der allgemeinen Formel (I) befreien;

(b) Teile des aufgetragenen Lacks, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung, thermisch und/oder durch Strahlung härtet, indem man nur vorbestimmte Bereiche des Lacks der thermischen und/oder Strahlungsenergie aussetzt; und

(c) die nicht-gehärteten Teile des Lacks in geeigneter Weise entfernt.

In der obigen Formel (I) ist der Rest R' z.B. eine Gruppe, die eine oder mehrere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppel-oder Dreifachbindungen enthält, oder ein Rest, der eine Epoxygruppe beinhaltet. Beispiele für derartige Gruppen sind gegebenenfalls substituierte Alkenyl- und Alkinylreste, z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einer C-C-Doppel- bzw. Dreifachbindung und insbesondere niedere Alkenylreste und Alkinylreste, wie Vinyl, 1- und 2-Propenyl, Butenyl, Isobutenyl, Styryl und Propargyl. Besonders bevorzugt werden Reste R' mit aktivierter C-C-Mehrfachbindung, z.B. Gruppen, die einen Methacryl- oder Acrylrest umfassen. Als bevorzugte Beispiele für Reste, die einen Epoxygruppe umfassen, seien Glycidyloxyalkylreste, insbesondere solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, genannt. Ein besonders bevorzugtes Beispiel stellt γ -Glycidyloxypropyl dar.

Beispiele für die Gruppen R in der allgemeinen Formel (I) sind Wasserstoff, Halogen (z.B. F, Cl und Br), Alkoxy, Hydroxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl oder die Gruppe -NR₂ (R = H und/oder Alkyl).

Für die vorstehend angegebenen allgemeinen Bedeutungen gilt:

Alkyreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkyreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Dodecyl, Octadecyl und Cyclohexyl.

Die bevorzugten Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino- und Alkylcarbonylreste leiten sich von den soeben genannten Alkylresten ab.

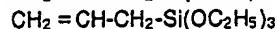
Spezielle Beispiele für die Gruppen R sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek- und tert-Butoxy, Isobutoxy, β -Methoxyethoxy, Acetoxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl.

Da die Reste R im Endprodukt nicht vorhanden sind, sondern durch Hydrolyse verloren gehen, wobei das Hydrolyseprodukt früher oder später auch in irgendeiner geeigneten Weise entfernt werden muß, sind Reste R besonders bevorzugt, die keine Substituenten tragen und zu Hydrolyseprodukten mit niedrigem Molekulargewicht, wie z.B. niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, führen.

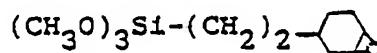
10 Die Verbindungen der Formel (I) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Verbindungen der Formel (I), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, wie sie weiter unten beschrieben werden, entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von 15 z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Konkrete Beispiele für (zum Großteil im Handel erhältliche) Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden, sind γ -(Meth)Acryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan und Vinyl-tris(β -methoxyethoxy)silan sowie γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan.

20 Andere geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind die folgenden:



25



30 Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vergleiche W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1968).

Bevorzugt werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht alleine verwendet, sondern im Gemisch mit Verbindungen von Elementen, die im allgemeinen zur Bildung von Glas bzw. Keramik herangezogen werden, wobei sich diese Verbindungen durch vorzugsweise vollständige Hydrolyse in das entsprechende Oxidhydrat überführen lassen. Elemente, von denen sich diese Verbindungen ableiten, sind insbesondere Silicium, Aluminium, Titan, Zirkonium, Vanadium, Bor, Zinn und/oder Blei, insbesondere Silicium und/oder Aluminium, was selbstverständlich nicht ausschließt, daß auch Verbindungen anderer, hier nicht erwähnter Elemente mitverwendet werden können.

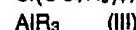
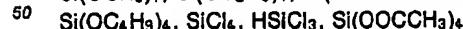
40 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei den durch Hydrolyse in das entsprechende Oxidhydrat überführbaren Verbindungen um solche der nachstehend angegebenen allgemeinen Formeln (II) und (III).



in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, wie im Falle der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) definiert sind, einschließlich der bevorzugten Bedeutungen.

45 Vorzugsweise sind die Gruppen R in den Verbindungen der Formel (II) (und auch denen der Formel (I)) identisch.

Als konkrete (und auch bevorzugte) Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können angeführt werden:



55 in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, wie im Falle der Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) definiert sind, wobei bevorzugte Bedeutungen Halogen, Alkoxy, Acyloxy und Hydroxy sind, und die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z.B. Acetylacetone oder Acetessigsäureester) ersetzt sein können. Bevorzugte Aluminiumverbindungen sind die Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden:



$\text{Al(O-i-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al(OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al(O-i-C}_4\text{H}_9)_3$
 $\text{Al(O-sek-C}_4\text{H}_9)_3$, AlCl_3 , AlCl(OH)_2

Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. Aluminium-sek-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt.

- 5 Als weitere, vollständig hydrolysierbare Verbindungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können und sich von Elementen, die von Si und Al verschieden sind, ableiten, können z.B. genannt werden:

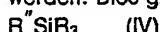
$\text{B(OR}_1)_3$, BCl_3 , SnCl_4 , $\text{Sn(OR}_1)_4$, $\text{VO(OR}_1)_3$, TiCl_4 , $\text{Ti(OR}_1)_4$, ZrCl_4 und $\text{Zr(OR}_1)_4$, wobei $R_1 = \text{C}_{1-4}\text{-Alkyl}$, z.B. CH_3 , C_2H_5 , n- und i- C_3H_7 und sek- C_4H_9 .

- 10 Bevorzugt werden die soeben aufgeführten Verbindungen im Gemisch mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) und/oder einer Verbindung der allgemeinen Formel (III) eingesetzt.

Wie für die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gilt auch für die Verbindungen, die durch Hydrolyse in die entsprechenden Oxidhydrate umgewandelt werden können, daß die hydrolytisch abspaltbaren Reste vorzugsweise zu Hydrolyseprodukten führen, die ein geringes Molekulargewicht aufweisen.

- 15 Bevorzugte Reste sind deshalb $\text{C}_{1-4}\text{-Alkoxy}$ (z.B. Methoxy, Ethoxy und Propoxy) sowie Halogen (insbesondere Cl).

Neben den oben genannten Verbindungen können auch andere, hydrolytisch polykondensierbare Verbindungen zur Herstellung des Lacks zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren herangezogen werden. Dies gilt insbesondere für Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



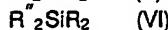
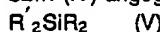
- 20 in welcher R' eine Alkyl- oder Arylgruppe, bevorzugt eine (nicht-substituierte) $\text{C}_{1-4}\text{-Alkylgruppe}$ oder Phenylgruppe, darstellt und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, vorzugsweise aber gleich sind, wie oben für die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II), einschließlich der bevorzugten Bedeutungen, definiert sind.

Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind z.B.:

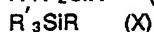
- 25 $\text{CH}_3\text{-SiCl}_3$, $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-C}_3\text{H}_6\text{-CN}$, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$.

Auch diese Verbindungen sind entweder im Handel erhältlich oder nach bekannten Methoden herstellbar.

- 30 Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Verbindungen eingesetzt werden, die z.B. durch die folgenden Formeln (V) bis (X) repräsentiert werden, in denen die Reste R, R' und R'' die für die Formeln (I) bzw. (IV) angegebene Bedeutung haben:



- 35 $\text{R}'\text{R}''\text{SiR}_2 \quad (\text{VII})$



- Der Einsatz dieser Verbindungen ist jedoch nicht besonders bevorzugt und sollte, wenn überhaupt, auf 40 ein geringes Maß, z.B. Mengen bis zu 10 Molprozent, beschränkt bleiben.

Erfindungsgemäß bevorzugte Mengenbereiche für die Herstellung des strukturierbaren Lackes sind die folgenden:

Verbindungen der allgemeinen Formel (I):

30 bis 80 Molprozent, insbesondere 35 bis 75 Molprozent.

- 45 Durch Hydrolyse in das entsprechende Oxidhydrat überführbare Verbindungen (z.B. solche der allgemeinen Formeln (II) und/oder (III)):

0 bis 70 Molprozent, insbesondere 25 bis 60 Molprozent.

Verbindungen der allgemeinen Formel (IV):

0 bis 40 Molprozent, insbesondere 5 bis 30 Molprozent.

- 50 Die oben angegebenen Bereich beziehen sich auf eingesetzte monomere, d.h. noch nicht vorkondensierte Verbindungen. Derartige Vorkondensate können erfindungsgemäß aber Verwendung finden, wobei diese Vorkondensate durch Einsatz einer einzigen Verbindung oder durch Einsatz mehrerer Verbindungen, die gegebenenfalls auch unterschiedliche Zentralatome aufweisen können, gebildet werden können.

- Obwohl im erfindungsgemäß einzusetzenden Lack durch die Verwendung der Verbindungen der 55 allgemeinen Formel (I) bereits dafür gesorgt ist, daß Gruppen (R') vorhanden sind, die durch Polymerisation eine Vernetzung und somit Härtung des Überzugs bewirken können, ist es natürlich auch möglich, dem Lack neben Lacklösungsmitteln und anderen üblichen Additiven Verbindungen zuzusetzen, die ebenfalls einer Polymerisation zugänglich sind und so zu einer Copolymerisation führen. Für diese Zwecke geeigne-

te, ungesättigte Verbindungen sind z.B. reaktive Acrylat- und Methacrylatmonomere, wie Dipropylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Trimethylopropadiacrylat, Pentaerythrittri(tetra)acrylat, Urethane-methacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat und entsprechende Präpolymere. Da diese zusätzlichen Verbindungen aber ebenso wie höhermolekulare (und/oder in großer Zahl anwesende) Gruppen R und R' die Gründicthe des in Glas oder keramisches Material überführbaren, gehärteten Überzugs verringern, was in der Regel weniger erwünscht ist, sollte auf die obigen Verbindungen nur dann zurückgegriffen werden, wenn der gehärtete Lack als solcher, d.h. ohne Überführung in Glas bzw. Keramik, verwendet werden soll.

Die Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Lacks kann in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. So kann man z.B. die Ausgangsverbindungen als solche oder gelöst in einem geeigneten (polaren) Lösungsmittel, wie z.B. Ethanol oder Isopropanol, mit der stöchiometrisch erforderlichen Menge an Wasser, bevorzugt aber mit einem Überschuß an Wasser, auf einmal oder stufenweise in Kontakt bringen. Die Hydrolyse erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 30 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Die beste Art und Weise des Inkontaktbringens hängt unter anderem vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z.B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern es mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermengen in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. Molekulsieben, und wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z.B. 80%igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann auch über eine Reaktion erfolgen, bei der Wasser gebildet wird, z.B. bei der Esterbildung aus Säure und Alkohol.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den oben genannten bevorzugt verwendeten niederen aliphatischen Alkoholen auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton und Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether, wie Diethylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid, und deren Gemische in Frage.

Die Polykondensation kann gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators, z.B. einer Protonen oder Hydroxyionen abspaltenden Verbindung oder eines Amins erfolgen. Beispiele für geeignete Katalysatoren sind organische oder anorganische Säuren, wie Salzsäure und Essigsäure, organische oder anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin werden besonders bevorzugt. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 3 Mol pro Liter betragen.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

Um Ausfällungen während der Hydrolyse und Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, wird es bevorzugt, die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchzuführen. Dabei wird in der ersten Stufe z.B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse stöchiometrisch benötigten Wassermenge zugegeben. Nach kurzem Rühren folgt die Zugabe von einem Fünftel bis einem Zehntel der stöchiometrischen Wassermenge und nach weiterem kurzen Rühren wird schließlich eine stöchiometrische Wassermenge zugegeben, so daß am Schluß ein leichter Wasserüberschuß vorliegt.

Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder verringertem Druck durchgeführt werden.

Nach Beendigung der Wasserzugabe wird vorzugsweise noch längere Zeit, z.B. 2 bis 3 Stunden, bei Raumtemperatur oder leicht erhöhte Temperatur gerührt.

Der so erhaltene Lack kann entweder als solcher oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels (z.B. entstehen bei der Hydrolyse von Alkoxyden Alkohole) im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in dem nach der Polykondensation erhaltenen Lack das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um den Lack zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann der Lack z.B. im Vakuum bei leicht erhöhte Temperatur (bis maximal 80 °C) so weit eingedickt

werden, daß er noch problemlos mit einem anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann. Als Ersatz-Lösungsmittel haben sich Essigester, Toluol, THF, Butanol, Methylenchlorid, usw. bewährt. Derartig stabilisierte Lacke sind dann ohne optische Änderung und ohne merkliche Viskositätszunahme in der Regel für mehr als 100 Tage stabil.

- 5 Ist eine Aushärtung des Lacks durch Bestrahlung beabsichtigt, so muß dem Lack vor der Auftragung auf ein geeignetes Substrat noch ein Initiator zugesetzt werden. Vorzugsweise wird ein Initiator auch zugesetzt, wenn die Aushärtung auf thermischem Wege erfolgen soll.

Als Photopolymerisationsinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon + Benzophenon) und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ; Darocur 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberon.

15 Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkyperestern, Dialkyperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert-Butylperbenzoat sowie Azobisisobutyronitril.

- Selbstverständlich kann auch ein Initiator verwendet werden, der eine ionische Polymerisation initiiert.
- 20 Insbesondere bei Verbindungen der Formel (I) mit Resten R', die eine Epoxygruppe aufweisen (z.B. γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) haben sich UV-Initiatoren bewährt, die eine kationische Polymerisation initiieren. In diesen Fällen sind die Aushärteergebnisse mit kationischen Initiatoren unter gleichen Bedingungen oft deutlich besser als mit radikalischen Initiatoren.

- Der Initiator wird dem Lack in üblichen Mengen zugegeben. So kann z.B. einem Lack, der 30 bis 50 Gewichtsprozent Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z.B. 0,5 bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge) zugesetzt werden.

- Der gegebenenfalls (und vorzugsweise) mit einem Initiator versehene Lack wird dann auf ein geeignetes Substrat aufgebracht. Für diese Beschichtung werden übliche Beschichtungsverfahren angewandt, z.B. Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen. Besonders bevorzugt werden erfundungsgemäß das Tauchen und das Schleudern.

- Als Substrate eignen sich alle Werkstoffe, die den später bei der (thermischen) Härtung, insbesondere aber bei der Umwandlung des gehärteten Lacks in Glas oder Keramik erforderlichen Temperaturen standhalten können. Bevorzugt werden als Substrate Keramik, Glas und Metalle, z.B. Aluminium und Kupfer, eingesetzt. Die Oberfläche dieser Substrate kann gegebenenfalls vor der Auftragung des Lacks auf geeignete Art und Weise vorbehandelt werden, z.B. durch Auslaugen, Ausheizen, Grundierung mit einem Primer, Coronabehandlung (zwecks Verbesserung der Haftung) usw.

- Vor der Härtung wird der aufgetragene Lack vorzugsweise abtrocknen gelassen. Danach kann er, abhängig von der Art des eingesetzten Initiators, thermisch oder durch Bestrahlen (z.B. mit einem UV-Strahler, einem Laser usw.) in an sich bekannter Weise gehärtet werden.

- 40 Es hat sich gezeigt, daß für Lacke mit Resten R', die eine Epoxygruppe umfassen, eine thermische Härtung besonders vorteilhaft ist (gegebenenfalls muß dazu nicht einmal ein thermischer Initiator zugesetzt werden), während für Lacke mit Gruppen R', die eine ungesättigte C-C-Bindung beinhalten, eine Strahlungshärtung meist vorteilhafter ist.

- In jedem Fall erfolgt erfundungsgemäß die Härtung des Lackes nicht ganzflächig, sondern es werden nur vorbestimmte Bereiche des Lackes gehärtet, was z.B. durch punktförmiges Erwärmen oder durch Belichten des Lacks durch Blenden oder Matrizen möglich ist. Durch diese Härtung von ausgewählten Bereichen des Lacks entsteht eine Struktur, die zum Vorschein gebracht werden kann, wenn man nach der Härtung die nicht gehärteten Bereiche des Lacks vom Substrat entfernt. Eine derartige Entfernung kann in an sich üblicher Weise erfolgen, insbesondere durch Auflösen der nicht ausgehärteten Bereiche in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. einer Lösungsmittelmischung. Beispiele für derartige Lösungsmittel sind Essigester und Methylenchlorid sowie Mischungen derselben. Auch verdünnte Laugen, z.B. 2N NaOH, lassen sich zu diesem Zweck mit Vorteil einsetzen.

- Die nach der Entfernung der nicht gehärteten Lackbereiche zurückgebliebenen Überzugsteile können dann in einem weiteren Schritt in ein Glas oder eine Keramik umgewandelt werden. Hierzu wird z.B. durch Plasmaxidation zuerst der organische Anteil der Schicht (insbesondere die Gruppen R') entfernt. Bei etwas erhöhten Temperaturen von ca. 550 °C können die Schichten dann in den (Glas- oder Keramik-)Endzustand überführt werden. Darüber hinaus ist es auch möglich, die organischen Reste im ausgehärteten Lack zu belassen und das so erhaltene Substrat als solches in der Mikroelektronik einzusetzen.

Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, nur eine einzige Lackschicht auf dem Substrat aufzubringen, sondern es besteht auch die Möglichkeit, nach dem Aushärten bzw. nach dem Strukturieren einer Schicht weitere Schichten aufzutragen und damit zu Multi-Layer-Strukturen zu gelangen.

- 5 Bei der Gestaltung der Zusammensetzung des Grundglasses oder der Grundkeramik steht ein weites Zusammensetzungsfeld offen, es können außerdem Dotierungen zur Erzielung ganz spezieller Effekte mit eingeführt werden. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch die Einführung von metallorganischen Komplexen, die in komplexierter Form transparent sind. So können z.B. zur Herstellung des Lacks auch Aminosilane eingesetzt werden, um Kupfer- oder Silber-Kationen zu komplexieren. Die durch die Strukturierung des Lacks z.B. erzeugten Bahnen können dann durch Reduktion der im Lack vorhandenen komplexierten Metalle leitfähig gemacht werden.
- 10

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt insbesondere den Vorteil, daß die zu strukturierenden Überzüge transparent, also lichtdurchlässig hergestellt werden können. Dies hat zur Folge, daß die Härtung über Lichteinstrahlung die ganze Schichtdicke erfaßt und daß bei geeigneter Wahl der Reste R' sehr scharfe Kanten entstehen können, da die Lichtstreuung an Grenzflächen unterbleibt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand konkreter Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

20

- 25 45 Molprozent Methacryloxypropyltrimethoxysilan und 30 Molprozent Methyltrimethoxysilan wurden bei Raumtemperatur vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden 25 Molprozent Aluminium-sek-butylat langsam unter Röhren zugetropft. Nach dem Zutropfen wurde weitere 5 Minuten gerührt, worauf die resultierende Mischung auf 15 °C abgekühlt wurde. Sodann wurde ein Sechzehntel der zur vollständigen Hydrolyse stöchiometrisch erforderlichen Menge Wasser langsam unter Röhren zugetropft. Es wurde 5 Minuten nachgerührt und dann auf 8 °C abgekühlt. Daraufhin wurden zwei Sechzehntel der zur vollständigen Hydrolyse stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge langsam unter Röhren zugetropft, worauf 15 Minuten nachgerührt wurde. Während der Wassergabe trat eine leichte Trübung auf, die jedoch während des Nachröhrens zum Großteil verschwand.
- 30

- 35 Schließlich wurde die zur vollständigen Hydrolyse theoretisch erforderliche Wassermenge zugetropft, so daß am Ende ein Wasserüberschuß von drei Sechzehntel der stöchiometrisch erforderlichen Menge vorlag. Das Gemisch trübte sich bei der Wassergabe erneut ein, die Trübung verschwand jedoch während einer Nachrührzeit von 2 Stunden vollständig.

- 40 45 Beim Ersatz von Methacryloxypropyltrimethoxysilan durch γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan kann nach derselben Vorschrift gearbeitet werden. Wird das Methyltrimethoxysilan jedoch durch Phenyltriethoxysilan ersetzt, lassen sich nach der obigen Vorschrift keine trübungsfreien Lacke herstellen. Im letzteren Fall kann gemäß Beispiel 2 vorgegangen werden.

Beispiel 2

- 45 45 Molprozent Methacryloxypropyltrimethoxysilan oder 45 Molprozent γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan wurden zusammen mit 30 Molprozent Phenyltriethoxysilan in einem Kolben vorgelegt. Bei Raumtemperatur wurde mit einem Sechzehntel der zur vollständigen Hydrolyse stöchiometrisch erforderlichen Wassermenge vorhydrolysiert, wobei das Wasser langsam unter Röhren zugetropft wurde. Daraufhin wurde 5 Minuten nachgerührt.

- 50 Sodann wurde die Mischung unter Röhren auf 15 °C abgekühlt und 25 Molprozent Aluminium-sek.-butylat (mit Isopropanol im Verhältnis 1:1 verdünnt) wurden unter Röhren langsam zugetropft, worauf 15 Minuten nachgerührt wurde. Die nachfolgende Hydrolyse wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt.

- 55 Die auftretenden Trübungen fielen in den Lacken, die Phenyltriethoxysilan enthielten, stärker aus als in den Lacken mit Methyltrimethoxysilan. Die relativ starke Trübung nach der dritten Wassergabe verschwand jedoch während der Nachrührzeit (bei Raumtemperatur) vollständig. Es ergaben sich keine Hinweise auf Inhomogenitäten bezüglich der Al-Si-Verteilung im $\mu\text{-Bereich}$ (Rasterelektronenmikroskop-EDAX-Untersuchungen).

Beispiel 3

Die in den Beispielen 1 und 2 hergestellten klaren Lacke waren in den wässrigen Alkoholgemischen
 5 Über längere Zeit nicht stabil. Eine Stabilisierung konnte durch Ersetzen des wässrigen Alkohols durch ein geeignetes Lösungsmittel erreicht werden. Der Großteil des Lösungsmittels wurde bei maximal 80 °C abgezogen und der Lack soweit eingedickt, daß er noch problemlos mit Lösungsmittel aufgenommen werden konnte. Ein Lack, der aus 0,44 Mol Ausgangsverbindungen erhalten wurde, wurde mit zweimal jeweils 150 ml Lösungsmittel aufgenommen und erneut einrotiert. Danach wurden noch ca. 50 ml
 10 Lösungsmittel zugesetzt.

Für Lacke, die sich von Methacryloxypropyltrimethoxysilan ableiteten, erwies sich Essigsäureethylester als besonders gut geeignetes Lösungsmittel für diesen Zweck.

15

Beispiel 4

Den gemäß Beispiel 3 hergestellten Lacken, die ca. 40 Gewichtsprozent Feststoff enthielten, wurde 1 Gewichtsprozent Initiator (bezogen auf die Gesamtmenge) zugesetzt. Die Mischung aus Initiator kann
 20 mehrere Stunden verarbeitet werden. Die beschichteten Substrate wurden mit einem Filmziehschlitten beschichtet. Der aufgetragene Lack wurde nach dem Auftragen 15 Minuten abtrocknen gelassen. Danach wurde er mit einem UV-Strahler (Leistungsaufnahme: 1000 W; Abstand zum Strahler: 30 cm) innerhalb von 60 Sekunden ausgehärtet. Die so gehärteten, unter Verwendung von γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan hergestellten Lacke zeigten bei einer Schichtdicke von 20 μm eine Ritzhärte von 5 bis 8 g und eine
 25 Abriebfestigkeit von 3 bis 5% Streulichtzunahme nach 100 Zyklen.

Die unter Verwendung von γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan hergestellten Lacke wurden ohne Zugabe von Initiator 15 Minuten auf 130 °C erhitzt, wodurch vergleichbare bzw. sogar bessere Ergebnisse hinsichtlich Ritzhärte und Abriebfestigkeit erhalten wurden.

In der folgenden Tabelle sind weitere Beispiele von Ausgangsverbindungs-Kombinationen angegeben,
 30 die nach den oben beschriebenen oder ähnlichen Verfahren zu Lacken verarbeitet wurden und die nach der Härtung die ebenfalls in der Tabelle angegebenen Eigenschaften hinsichtlich Ritzhärte und Haftung auf Glas zeigten.

TABELLE

35

	Ausgangsverbindungen		Molverhältnis A:B	Austausch-Lösungsmittel	Ritzhärte auf Glas (g)	Haftung auf Glas
	A	B				
40	MEMO ¹	TEOS ²	3:1	Essigester	10	GT2
			3:2	-	20	GT2
			2:3	-	10	GT3
	MEMO ¹ GLYMO ³	ASB ⁴	3:1	Essigester	25	GT4
			3:1	n-Butanol	15	GT1-2
			3:2	n-Butanol	25	n.b.

1 = γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan

2 = Tetraethoxysilan

3 = γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan

4 = Al-sek-butylat

50

55

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Materialien mit einem strukturierten, in Glas bzw. Keramik umwandelbaren Überzug, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (a) auf ein Substrat einen Lack aufbringt, der erhalten wurde durch hydrolytische Polykondensation von Verbindungen von Glas bzw. Keramik aufbauenden Elementen, wobei sich unter diesen Verbindungen 25 bis 100 Molprozent (auf Basis monomerer Verbindungen) mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel (I)
- 5 R' SiR₃ (I),
in welcher R' für eine hydrolysestabile, thermisch und/oder durch Strahlung polymerisierbare Gruppe steht und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, OH-Gruppen und/oder hydrolyseempfindliche Gruppen darstellen,
oder entsprechende Mengen einer bereits vorkondensierten Verbindung der allgemeinen Formel (I) befinden;
- 10 (b) Teile des aufgetragenen Lacks, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung, thermisch und/oder durch Strahlung härtet, indem man nur vorbestimmte Bereiche des Lacks der thermischen und/oder Strahlungsenergie aussetzt; und
(c) die nicht-gehärteten Teile des Lacks in geeigneter Weise entfernt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Rest R' in der allgemeinen Formel (I) um eine Gruppe mit aktivierter (C-C-)Doppelbindung, insbesondere um einen eine (meth)acrylische Gruppe umfassenden Rest oder um einen eine Epoxygruppe umfassenden Rest handelt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R in der allgemeinen Formel (I) ausgewählt sind aus Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Hydroxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl 20 oder -NR₂ (R' = H und/oder Alkyl).
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 30 bis 80 Molprozent, insbesondere 35 bis 75 Molprozent verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Lack außer von 25 Verbindungen der Formel (I) von mindestens einer durch Hydrolyse in das entsprechende Oxidhydrat überführbaren Verbindung von Silicium, Aluminium, Titan, Zirkonium, Vanadium, Bor, Zinn und/oder Blei, insbesondere Silicium und/oder Aluminium ableitet, die in Mengen von bis zu 70 Molprozent, insbesondere 25 bis 60 Molprozent (auf Basis der monomeren Verbindungen) eingesetzt wurde.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den in das Oxidhydrat 30 überführbaren Verbindungen um solche der allgemeinen Formel (II) und/oder der allgemeinen Formel (III) handelt
SiR₄ (II) und/oder
AlR₃ (III)
in welchen die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, wie in Anspruch 1 definiert sind.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Lack auch von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV) ableitet:
R'' SiR₃ (IV)
in welcher R'' eine Alkyl- oder Arylgruppe darstellt und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, wie in den Ansprüche 1 bis 3 definiert sind;
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat, auf das der Lack aufgebracht wird, Glas oder Metall, insbesondere Aluminium oder Kupfer, verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen des 45 Lacks auf das Substrat durch Tauchen oder Schleudern erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung in Stufe (b) durch energiereiche Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, in Anwesenheit eines Photoinitiators erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Lack zwecks Härtung durch ein Blendensystem oder eine Matrize bestrahlt oder punktförmig erwärmt wird.
- 50 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen der nicht-gehärteten Lackteile in Stufe (c) durch Auflösen derselben in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch erfolgt.
13. Mit einem gehärteten, strukturierten Lack beschichtete Materialien, erhältlich nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
- 55 14. Lack zur Verwendung in dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß er hergestellt wurde durch hydrolytische Polykondensation von 25 bis 100 Molprozent, insbesondere 30 bis 80 Molprozent, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)

R' SiR₃ (I)

in welcher R' für eine hydrolysestabile, thermisch und/oder durch Strahlung polymerisierbare Gruppe steht und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, OH-Gruppen und/oder hydrolyseempfindliche Gruppen darstellen;

5 0 bis 70 Molprozent, insbesondere 25 bis 60 Molprozent, mindestens einer durch Hydrolyse in das entsprechende Oxidhydrat überführbaren Verbindung von Silicium, Aluminium, Titan, Zirkonium, Vanadium, Bor, Zinn und/oder Blei, insbesondere Silicium und/oder Aluminium;

0 bis 40 Molprozent, insbesondere 5 bis 30 Molprozent, mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (IV)

10 R'' SiR₃ (IV)

in welcher R'' eine Alkyl- oder Arylgruppe darstellt und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, OH-Gruppen und/oder hydrolyseempfindliche Gruppen bedeuten;

wobei die obigen Verbindungen ganz oder teilweise in bereits vorkondensierter Form vorliegen können.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 365 027 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 89119513.3

(51) Int. Cl.⁵: C03C 17/23, C23D 5/08

(22) Anmeldetag: 20.10.89

(30) Priorität: 21.10.88 DE 3835968

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.04.90 Patentblatt 90/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB GR IT NL SE

(85) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 06.02.91 Patentblatt 91/06

(71) Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
D-8000 München 19(DE)

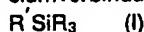
(72) Erfinder: Schmidt, Helmut
Am Schloßsrand 9
D-8705 Zellingen(DE)
Erfinder: Haas, Karlheinz Dr.
Hofgut Petersau
D-6710 Frankenthal 5(DE)
Erfinder: Hörrth, Franz-Josef
Rodachweg 7
D-8701 Schweinfurt(DE)

(74) Vertreter: Barz, Peter, Dr. et al
Patentanwälte Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr.
P. Weinhold, Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S.
Schubert, Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8
D-8000 München 40(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Materialien mit einem strukturierten Überzug.

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Materialien mit einem strukturierten in Glas bzw. Keramik umwandelbaren Überzug beschrieben, bei dem man

(a) auf ein Substrat einen Lack aufbringt, der erhalten wurde durch hydrolytische Polykondensation von Verbindungen von Glas bzw. Keramik aufbauenden Elementen, wobei sich unter diesen Verbindungen 25 bis 100 Molprozent (auf Basis monomerer Verbindungen) mindestens einer Siliciumverbindung der allgemeinen Formel (I)



in welcher R' für eine hydrolysestabile, thermisch und/oder durch Strahlung polymerisierbare Gruppe steht und die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, OH-Gruppen und/oder hydrolyseempfindliche Gruppen darstellen, oder entsprechende Mengen einer bereits vorkondensierten Verbindung der allgemeinen Formel (I) befanden;

(b) Teile des aufgetragenen Lacks, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung, thermisch und/oder durch Strahlung härtet, indem man nur vorbestimmte Bereiche des Lacks der thermischen und/oder Strahlungsenergie aussetzt; und
(c) die nicht gehärteten Teile des Lacks in geeigneter Weise entfernt.

Ebenfalls beschrieben wird ein Lack zur Verwendung in dem obigen Verfahren.

EP 0 365 027 A3



**EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 9513

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
E	EP-A-0 358 011 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) * Ansprüche * -----	1-14	C 09 D 183/14 C 03 C 17/02 C 23 D 5/00 C 04 B 41/85
Y,P	EP-A-0 335 422 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) * Ansprüche * -----	1-14	
Y	DE-A-3 407 087 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) * Ansprüche * -----	1-14	
Y	EP-A-0 011 738 (IBM) * Ansprüche; Beispiele 1-2; Seite 1, Zeilen 1-6 * -----	1-14	
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 2, Juli 1984, Seite 251, Zusammenfassung Nr. 11457], Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 27 961 (ALPS ELECTRIC CO.) 14-02-1984 * Ganze Zusammenfassung * -----	1-14	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)			
C 03 C C 09 D C 08 G C 04 B C 23 C			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	27 November 90	BOUTRUCHE J.P.E.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	